

## © EPODOC / EPO

PN - JP8143806 A 19960604  
 TI - COMPOSITION FOR INK CURABLE BY ACTINIC RAY  
 FI - C09D11/00+PTE ; C09D11/02+PTG ; C09D11/10+PTV ; C09D11/10+PTX ; C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09D11/10  
 PA - TOAGOSEI CO LTD  
 IN - NIWA MAKOTO; OTA HIROYUKI  
 AP - JP19940309742 19941118  
 PR - JP19940309742 19941118  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1996-319138 [32]  
 TI - Ink compsn. curable by irradiation of energy ray for printing ink - comprising cpd(s). with oxetane ring(s), cationic photopolymerisation initiator(s) and pigments, with good fluidity etc.  
 AB - J08143806 An energy-ray curable ink compsn. (I) comprises (A) cpd(s). having 1-4 oxetane ring(s); (B) cationic photopolymerisation initiator(s); and (C) pigment(s).  
 - Also claimed are energy-ray curable ink compsns. (II) comprising (I) and either (1) one or more of epoxide(s), vinyl ether(s) or (2) (meth)acryl cpd(s) and photoradical polymerisation initiator(s).  
 - USE - Used as printing ink.  
 - ADVANTAGE - (I) has good fluidity, pigment dispersing properties and printing properties. (I) is hardened quickly to give prints with good durability, surface hardness and resistance to solvent etc..  
 - (Dwg.0/0)  
 IW - INK COMPOSITION CURE IRRADIATE ENERGY RAY PRINT INK COMPRISE COMPOUND OXETANE RING CATION PHOTOPOLYMERISE INITIATE PIGMENT FLUID  
 PN - JP3428187B2 B2 20030722 DW200350 C09D11/10 011pp  
 - JP8143806 A 19960604 DW199632 C09D11/00 012pp  
 IC - C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09D11/10  
 PA - (TOAG ) TOA GOSEI CHEM IND LTD

## © PAJ / JPO

PN - JP8143806 A 19960604  
 TI - COMPOSITION FOR INK CURABLE BY ACTINIC RAY  
 AB - PURPOSE: To obtain the subject composition composed of a compound having oxetane ring, a cationic photopolymerization initiator and a pigment, having excellent curability and various printing properties such as fluidity, pigment dispersibility and low misting tendency, etc., and useful for various printing methods.  
 - CONSTITUTION: This composition contains (A) a compound having 1-4 oxetane rings e.g. a compound of formula I (R<1> is H, a 1-6C alkyl, allyl, etc.; R<2> is a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, phenyl, a group having aromatic ring such as benzyl, etc.), a compound of formula II [R<3> is a linear or branched alkylene, a poly(alkylenoxy), etc.] or a compound of formula III (R<9> is a 1-12C branched alkylene, branched polysiloxy, etc.; (j) is 3 or 4), (B) a cationic photopolymerization initiator (preferably diaryliodonium salt or triarylsulfonium salt) and (C) a pigment. The composition is preferably further incorporated with a compound containing epoxy group, a compound containing vinyl ether group, etc.  
 I - C09D11/00 ; C09D11/02 ; C09D11/10 ; C09D11/10  
 PA - TOAGOSEI CO LTD  
 IN - NIWA MAKOTO; OTA HIROYUKI  
 ABD - 19961031  
 ABV - 199610  
 AP - JP19940309742 19941118  
 PD - 1996-06-04

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-143806

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

11/02

11/10

識別記号

P T E

P T G

P T V

P T X

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平6-309742

(22)出願日

平成6年(1994)11月18日

(71)出願人

000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者

丹羽 真

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者

太田 博之

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インキ用組成物

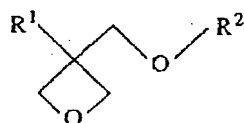
(57)【要約】

【目的】流動性、顔料分散性及びミスチング等の印刷適性や硬化性に優れ、さらにその硬化膜が表面硬度や耐溶剤性に優れる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物の提供。

【構成】1～4個のオキセタン環を有する化合物、光力チオン重合開始剤及び顔料からなる活性エネルギー線硬化型インキ用組成物。

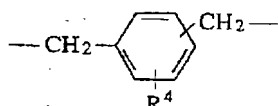
【0006】

【化1】



(1)

【0007】式(1)において、 $R^1$  は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。 $R^2$  は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等\*

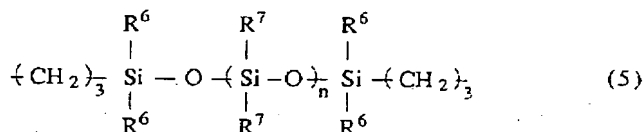


(3)

【0012】式(3)において、 $R^4$  は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0013】

※



(5)

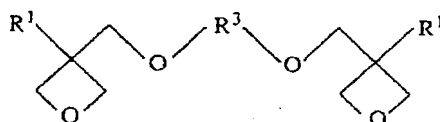
【0016】式(5)において、 $R^6$  は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基である。 $n$  は、0～2000の整数である。 $R^7$  はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、

\*である。

【0008】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0009】

【化2】

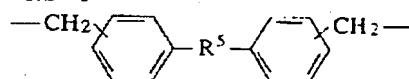


(2)

【0010】式(2)において、 $R^1$  は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 $R^3$  は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 $R^3$  は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0011】

【化3】



(4)

【0014】式(4)において、 $R^5$  は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>である。

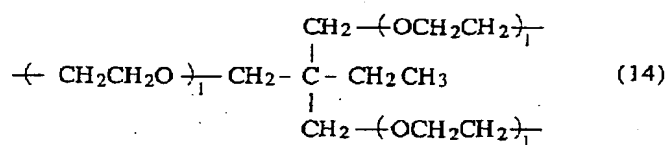
【0015】

【化5】

又はアリール基である。 $R^7$  は、下記式(6)で示される基から選択される多価基でもある。

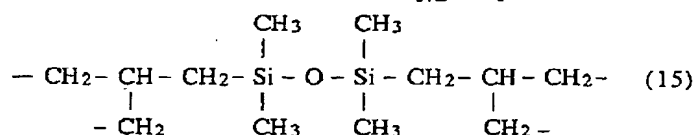
【0017】

【化6】



【0033】式(14)において、1は1~10の整数である。】 \* 【0034】

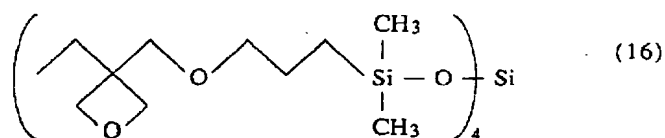
\* 【化15】



【0035】3~4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。 ※ 【0036】

【化16】

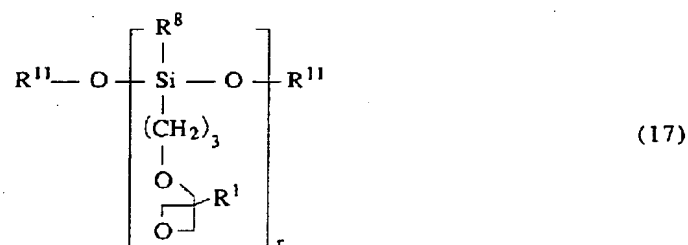
※



【0037】さらに、上記した以外の1~4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。 ★ 【0038】

【化17】

★



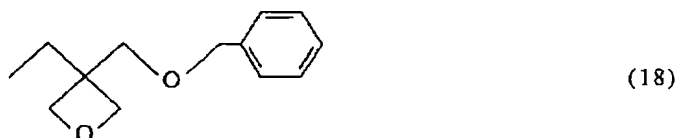
【0039】式(17)において、R<sup>8</sup>は式(6)におけるものと同様の基である。R<sup>11</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1~4である。

☆ 【0040】本発明で使用するオキセタン化合物のより好ましい例としては、以下に示す化合物がある。

【0041】

【化18】

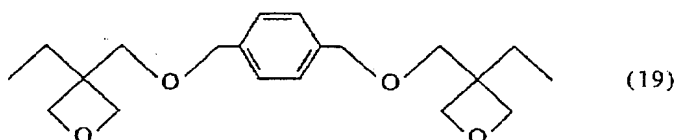
☆



【0042】

◆

◆ 【化19】

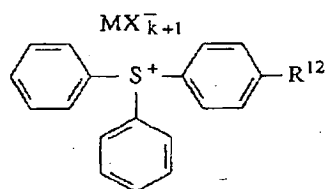


【0043】

【化20】

11

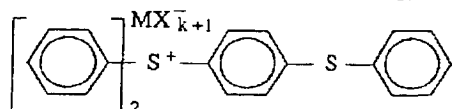
12



(26)

【0052】

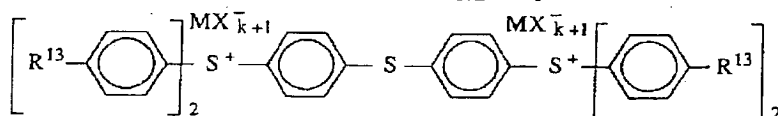
\* \* 【化27】



(27)

【0053】

※ ※ 【化28】



(28)

【0054】式中、 $R^{12}$ は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 $R^{13}$ は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは、金属好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。光カチオン重合開始剤は、オキセタン環を有する化合物に対して0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。後記する、第1発明の組成物にさらにエポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、オキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物の合計量に対して、0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、他方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

#### 【0055】○顔料

本発明の必須成分の顔料としては、有機顔料及び／又は無機顔料等の種々のものが使用できる。具体的には、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボン及び酸化アンチモン等の白色顔料、アニリンブラック、鉄黒及びカーボンブラック等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエロー（100、50、30等）、チタンイエロー、ベンジンイエロー及びパーマネントイエロー等の黄色顔料、クロームパーミロオン、パーマネントオレンジ、バルカンファーストオレンジ及びインダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウン及びパラブラウン等の褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレ

ッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、PVカーミン、モノライトファーストレッド及びキナクリドン系赤色顔料等の赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー及びインジゴ等の青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン及びポリクロロム銅フタロシアニン等の緑色顔料の他、各種蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料等が挙げられる。顔料の含有量は、オキセタン環を有する化合物100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。オキセタン環を有する化合物に加えて、以下で述べるエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び／又は（メタ）アクリロイル基を有する化合物を配合する場合は、これらの硬化性成分の合計量100重量部に対して、顔料の配合量が1～100重量部が好ましく、より好ましくは10～50重量部である。硬化性成分100重量部に対する顔料の含有量が、1重量部に満たない場合は、組成物を着色し難く、他方100重量部を越える場合は、組成物の硬化性が乏しくなることがある。

#### 【0056】○その他の配合物

本発明の組成物には、上記した必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。本発明の第2発明は、第1発明の組成物に、さらにエポキシ基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インキ用

明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に対して0.01~20重量%であることが好ましい。

【0063】又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物並びに〔(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤〕から選ばれる2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量が5~95重量部であることが好ましい。

【0064】本発明の組成物には、上記成分の他、100重量部の硬化性成分当たり100重量部までの量で無機充填剤、染料、粘度調節剤、処理剤、有機溶剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属/非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレイ及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアイオナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。これらの中には、前記顔料と重複するものもあるが、これらは必要に応じて前記必須成分の顔料に加え、組成物に充填材として配合させる

こともできる。

【0065】本発明の組成物には、光カチオン重合開始剤又は/及び光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、UV領域の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリベロ[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)]が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジノオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。

#### 【0066】○使用方法

本発明の組成物は、紙、フィルム又はシート等を基材として、種々の印刷法、例えばオフセット印刷等の平版印刷、凸版印刷、シルクスクリーン印刷又はグラビア印刷等で使用することができる。組成物は、該印刷の後、活性エネルギー線を照射して硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ又はカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては50~1000eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100~300eVである。本発明では、安価な装置を使用できることから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

#### 【0067】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における部は重量基準である。

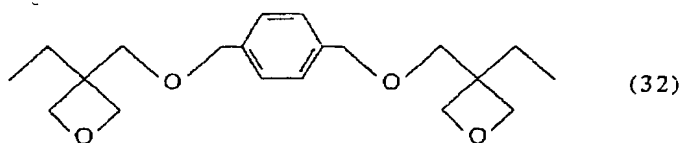
#### 【0068】実施例1

##### ●組成物の製造

オキセタン環を有する化合物として、下記オキセタン環を2個有する下記化合物(32)(以下成分Aという)100部、及び光カチオン開始剤として下記化合物(33)(以下成分G)4部、顔料(シムラー・ファースト・イエロー-GTF235D)を20部、タルク1.5部およびワックス2部を混合し、三本ロールミルで練肉せしめ、活性エネルギー線硬化型インキ用組成物を製造した。

#### 【0069】

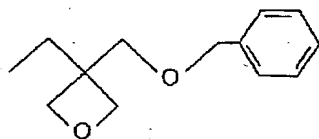
##### 【化32】



(11)

19

20



(35)

【0084】・成分D (2個のエポキシ基を有する化合物)

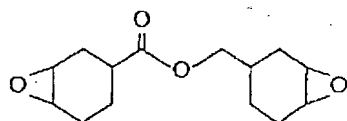
\* 【0086】・成分E (2個のビニルエーテル基を有する化合物)

【0085】

【0087】

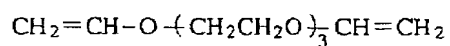
【化36】

【化37】



(36)

10



(37)

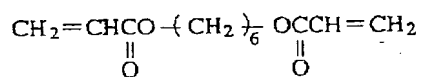
\*

【0088】・成分F (2個のアクリロイル基を有する化合物)

※ 【0089】

※

【化38】

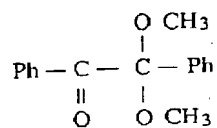


(38)

【0090】・成分H (光ラジカル重合開始剤)

【化39】

【0091】



(39)

【0092】

【表2】